

- 2 -

führen verbesserte Eigenschaften in einer Hinsicht jedoch meist zu Schwierigkeiten bezüglich einer anderen Eigenschaft.

5 Teilweise hydrolysierte Polyvinylalkohole als Dispergiermittel weisen eine mangelnde Wasserbeständigkeit auf. Auch bei der Verwendung von vollständig hydrolysiertem Polyvinylalkohol werden keine zufriedenstellenden Wasserbeständigkeiten erreicht und zudem weist dieser eine geringe Lagerstabilität und schlechte Verarbeitbarkeit auf. Auch Mischungen dieser Stoffe haben bislang nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen geführt.

10 Um die gewünschte Wasserbeständigkeit zu erreichen, wurden schließlich Polyvinylalkohole mit hohem, mindestens 95Mol% Hydrolysegrad in modifizierter Form eingesetzt. Der modifizierte Polyvinylalkohol wies einen Ethyleneinheitengehalt von 2 bis 9 Mol% auf. Diese Klebstoffzusammensetzung sollte auch den Verzicht auf einen Vernetzer ermöglichen.

15 Der hinsichtlich seiner Wasserbeständigkeit vorteilhafte Klebstoff unter Verwendung des modifizierten Polyvinylalkohols wies jedoch erhebliche Nachteile bei der Herstellung auf. So bildete der Klebstoff bei der praktischen Anwendung keinen homogenen Film aus. Vielmehr war die Bildung von Koagulaten zu beobachten.

20 Um einen homogenen Film zu erlangen, wurde daher schließlich versucht, mit einem Emulgator als Zusatzstoff den wasserbeständigeren Klebstoff für die industrielle Anwendung verwertbar zu machen. Die Zugabe des Emulgators löste zwar das Problem der Verarbeitbarkeit, jedoch wurde dadurch die Wasserbeständigkeit des Klebstoffs wiederum erheblich reduziert, so daß diese Vorteile des Klebstoffs in der praktischen Anwendung verloren gingen.

30

- 3 -

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Klebstoffzusammensetzung mit hoher Wasserbeständigkeit und verbesserten rheologischen Eigenschaften bereitzustellen.

- 5 Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Klebstoff in vorzugsweise wässriger Dispersionsform, der ein Dispersoid eines Polymers eines ethylenisch ungesättigten Monomers sowie ein erstes Dispergiermittel aus einem modifizierten Polyvinylalkohol mit einem Ethyleneinheitengehalt unter 20Mol%, vorzugsweise von 2 bis 9 Mol%, insbesondere bevorzugt von 3 bis 8 Mol%,  
10 sowie als weiteres Dispergiermittel Polyvinylalkohol aufweist. In der Zugabe des Polyvinylalkohols liegt der Kern der Erfindung. Der Polyvinylalkohol führt in vorteilhafter Weise dazu, dass die rheologischen Eigenschaften des Klebstoffs in erheblichem Maße verbessert werden. Der erfindungsgemäße Klebstoff bildet einen homogenen Klebefilm aus und zeigt keine Neigung zu Koagulatbildung. Der erfindungsgemäße Klebstoff kann daher auch maschinell  
15 leicht verarbeitet werden, so dass er auch im industriellen Bereich weitreichend eingesetzt werden kann. Durch die verbesserten rheologische Eigenschaften ist der erfindungsgemäße Klebstoff den im Stand der Technik bekannten überlegen; dies insbesondere auch in Hinblick darauf, daß die  
20 rheologischen Eigenschaften, Plastizität, Elastizität und Viskosität vermehrt an Bedeutung gewinnen und im starken Maße bei der Dosierung der Klebstoffe, der Herstellung der Klebschicht und der Beschreibung des Aushärtvorgangs von Bedeutung sind.
- 25 Die Zugabe des Polyvinylalkohols als zusätzliches Dispergiermittel zu dem die hohe Wasserbeständigkeit verursachenden modifizierten Polyvinylalkohol führt in überraschender Weise zu keinem Verlust der Wasserbeständigkeit.
- 30 Die Erfindung basiert folglich auf der Erkenntnis, dass die im Stand der Technik bekannte Annahme (siehe bspw. EP 0 699 697), dass die Zugabe eines Polyvinylalkohols die Wasserbeständigkeit und Verarbeitbarkeit nach-

- 4 -

- teilig beeinflusst, unzutreffend ist. Bei der erfindungsgemäßen Kombination konnte ein solcher Verlust der Wasserbeständigkeit nicht beobachtet werden, sondern nur - wie ausgeführt - eine deutliche Verbesserung der für die Verarbeitung des Klebstoffes wichtigen Eigenschaften, wie z.B. auch der
- 5 Stabilität. Dies gilt auch bei Verwendung eines vollständig hydrolysierten Polyvinylalkohols. Daher ist es trotz des Einsatzes des Polyvinylalkohols nicht erforderlich, Vernetzer, wie beispielsweise Isocyanat, zuzugeben, um die Wasserbeständigkeit auf hohem Niveau zu halten.
- 10 Als Ausgangsmaterial für das Polymerdispersoid können ethylenisch ungesättigten Monomere verwendet werden. Beispiele für derartige Monomere schließen Olefine wie Ethylen, Propylen und Isobutylen; halogenierte Olefine wie Vinylchlorid oder Vinylidenfluorid; Acrylsäureester wie beispielsweise Acrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure; Methacrylsäureester
- 15 wie Methylmethacrylat; Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat und deren quarternäre Verbindungen; Acrylamidmonomere; Styrolmonomere; N-Vinylpyrrolidon; Dienmonomere, wie Butadien, Isopropen und Chloropren; Vinylester wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylversat, ein. Beispielsweise können die in der DE 695 04 151 als bevorzugte
- 20 Beispiele für das ethylenisch ungesättigte Monomer genannten, allein oder in Kombination von zwei oder mehreren davon, eingesetzt werden. Auf die Offenbarung der DE 695 04 151 wird bezüglich des vorzugsweise mit der vorliegenden Erfindung einzusetzenden Polymerdispersoid vollumfänglich Bezug genommen.
- 25 Der erfindungsgemäße Klebstoff ist vorzugsweise frei von einem Copolymer als Dispersoid, das eine primäre Hydroxygruppe enthaltende ethylenisch ungesättigte Monomereinheiten aufweist, wie sie beispielsweise in der DE 692 29 921 beschrieben sind. Die Verwendung dieser Monomere hat den
- 30 Nachteil, daß insbesondere bei Wärme und UV-Strahlung eine Selbstvernetzung auftreten kann, die zu einer Verminderung der Klebeeigenschaften und Beeinträchtigung der Verarbeitbarkeit führen kann.

- 5 -

Bevorzugt wird als Dispersoid Polyvinylacetat verwendet. Der Mengenanteil kann bezogen auf die Dispersion vorzugsweise bei 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% liegen. Des weiteren ist es beispielsweise möglich, dass das Polyvinylacetat einen Polymerisationsgrad von 100 bis 2500 aufweist.

Der erfindungsgemäß modifizierte Polyvinylalkohol wird vorzugsweise durch Hydrolyse eines Copolymers von Vinylester und Ethylen erhalten. Beispiele für den Vinylester schließen Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylpivalat ein, wobei Vinylacetat bevorzugt ist. Der modifizierte Polyvinylalkohol weist vorzugsweise einen Hydrolysegrad von mindestens 95% auf.

Als modifizierter Polyvinylalkohol können auch verschiedene Copolymere eines ethylenisch ungesättigten Monomeres verwendet werden, soweit die erfindungsgemäße Wirkung nicht beeinträchtigt wird. Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, (wasserfreie) Phthalsäure, (wasserfreie) Maleinsäure, (wasserfreie) Itaconsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Trimethyl-(3-acrylamid-3-dimethylpropyl)ammoniumchlorid, Acrylamid-2-methylpropan-sulfonat und dessen Natriumsalz, Ethylvinylether, Butylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid, Vinylbromid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid, Tetrafluoroethylen, Natriumvinylsulfonat und Natriumarylsulfonat ein. Bevorzugt werden solche mit den in der DE 695 04 151 genannten Eigenschaften eingesetzt. Auf die Offenbarung der DE 695 04 151 wird daher vollumfänglich Bezug genommen.

Vorzugsweise wird als modifizierter Polyvinylalkohol erfindungsgemäß ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer eingesetzt. Dieses weist vorzugsweise einen Polymerisationsgrad von 100 bis 8000, besonders bevorzugt von 350 bis 3500, insbesondere bevorzugt von 500 bis 1200, auf. Hinsichtlich des Hydrolysegrades ist es bevorzugt, daß das Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer

- 6 -

einen Hydrolysegrad von 88 bis 100 Mol%, insbesondere von 95 bis 100 Mol%, aufweist. Ferner ist bevorzugt, daß der Klebstoff das Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer in einem Mengenanteil von 1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 2,8 Gew.-% - bezogen auf die Dispersion - enthält.

5

Die erfindungsgemäß eingesetzten Vinylalkoholpolymere weisen vorzugsweise einen Polymerisationsgrad von 1500 bis 3000, insbesondere von 2000 bis 2500, auf. Bezüglich des Hydrolysegrades ist es bevorzugt, dass die Vinylalkoholpolymere einen Hydrolysegrad von 81 bis 100 Mol%, insbesondere von 85 bis 92 Mol% aufweisen. Hinsichtlich des in der Dispersion eingesetzten Mengenanteils ist es bevorzugt, dass die Vinylalkoholpolymere mit einem Anteil von 0,6 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 2 Gew.-%, in der Dispersion enthalten sind.

10

15 Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung können mehrere Polyvinylalkohole als Dispergiermittel eingesetzt werden. Eine bevorzugte Variante ist in Anspruch 12 definiert.

20

Die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung kann neben den bereits Erwähnten noch weitere Zusatzstoffe aufweisen, die üblicherweise für Klebstoffe verwendet werden. Diese können in geeigneter Weise kombiniert werden, um auch Feineinstellungen hinsichtlich der Trocknungs- und Abbindecharakteristik, der Viskosität und Filmbildungseigenschaften einzustellen. Beispiele für solche Bestandteile sind organische Lösungsmittel, wasserlösliche Polymere, wie Stärken, modifizierte Stärken, oxydierte Stärken, Methylcellulosen, Carboxymethylcellulosen und Copolymere von Maleinsäureanhydrid und Isobuten, von Maleinsäureanhydrid und Styrol und von Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether sowie wärmehärtbare Harze, die üblicherweise als Klebstoff verwendet werden, Tenside, Entschäumer und/oder

25

30

Filmbildehilfsmittel. Ferner können weitere Füllstoffe wie Ton, Kaolin, Talkum, Calciumcarbonat und Holzmehl, Streckmittel, Reaktionsbeschleuniger,

- 7 -

Pigmente, Dispergiermittel, Gefrierschutzmittel, Konservierungsmittel und Rostschutzmittel zugesetzt werden, sofern gewünscht und erforderlich.

5 Der erfindungsgemäße Klebstoff zeichnet sich durch eine hohe Wasserbeständigkeit, eine gute Verarbeitbarkeit durch Ausbildung eines homogenen Filmes sowie eine außergewöhnlich gute Adhäsion zu verschiedenen Materialien aus. Ferner zeichnet er sich durch eine hohe Verträglichkeit mit anderen Systemen sowie eine volle Füllstoffverträglichkeit, Wärmestandfestigkeit und Lagerbeständigkeit aus. Er kann daher für die Verklebung der unterschiedlichsten Materialien verwendet werden, so u.a. für Holz, Furniere, 10 Kunststoffe, Vliese und Folien.

Besonders bevorzugt wird die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung als Holzleim eingesetzt. Ferner ist der erfindungsgemäße Klebstoff 15 aufgrund seiner besonderen Fließeigenschaften schneller herstell- und verarbeitbar. Er ist prinzipiell daher auch für die Beanspruchungsgruppen D1 bis D4 einsetzbar. Um die Anforderungen an die D4-Beanspruchungsgruppe zu erfüllen, kann es von Vorteil sein, zusätzlich einen Isocyanat-Härter zuzugeben. Dieser macht vorzugsweise einen Anteil von ca. 1 bis 10% an der 20 Grunddispersion aus.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung weist die Dispersion einen pH-Wert von 5,5 bis 7,5, vorzugsweise von 6,2 bis 6,9 auf. Der pH-Wert wird vorzugsweise mit Natriumbicarbonat eingestellt.

25 Der erfindungsgemäße "neutrale" pH-Wert ist von besonderem Vorteil gegenüber den im Stand der Technik bekannten Klebstoffen. So tritt beispielsweise bei den im Stand der Technik bekannten Holzleimen häufig das Problem auf, dass sich das Holz im Zuge der Verklebung verfärbt. Dies ist 30 insbesondere ein Problem bei der Verklebung von Substraten geringerer Materialstärke, so beispielsweise bei Furnieren. Ursache für die beobachteten meist rötlichen Verfärbungen in Verbindung mit einigen Holzarten wie

beispielsweise Buche, Maple oder Black Cherry sind u.a. Reaktionen zwischen den im Stand der Technik bekannten, sauren Klebstoffsystemen und den Holzinhaltsstoffen. Diese Reaktionen werden umso sichtbarer, je geringer die Materialstärke ist. Aufgrund der Tatsache, dass die Materialstärke  
5 beispielsweise bei Furnieren in den letzten Jahren aus Kostengründen zunehmend reduziert wurde, kommt dieses Problem somit besonders deutlich zum Tragen. Diese Verfärbungen erzeugen hohe Kosten durch Fehlchargen und Reklamationen. Der erfindungsgemäße Klebstoff löst dieses Problem durch die Wahl des erfindungsgemäßen "neutralen" anstatt des im Stand der  
10 Technik bekannten sauren pH-Werts.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäß erreichbaren pH-Werts ist die deutlich reduzierte korrosive Wirkung des Systems gegenüber den im Stand der Technik bekannten und üblichen sauren Systemen. Die Beanspruchung  
15 von Rohrleitungen, Pumpen und Tankbehältern wird durch den neutralen pH-Wert wesentlich reduziert.

Durch die im Stand der Technik übliche saure Einstellung des Holzleims kann ferner eine Vorvernetzung im Gebinde stattfinden, was eine unerwünschte Erhöhung der Viskosität zur Folge hat. Bei einer solchen Vernetzung kann zudem in nachteiliger Weise Formaldehyd abgespalten werden. Zudem reagieren die sauer eingestellten Klebstoffsysteme empfindlich auf Sonneneinstrahlung und Wärme, so daß sie geschützt werden müssen. Diese Nachteile weist der erfindungsgemäße Klebstoff mit "neutralem" pH-  
20 Wert nicht auf. Aufgrund der hohen Wasserbeständigkeit des erfindungsgemäßen Klebstoffs kann der pH-Wert angehoben werden, ohne daß die Wasserbeständigkeit verloren geht. Dies ist bei den im Stand der Technik bekannten Systemen nicht der Fall; diese benötigen einen pH-Wert um ca. 3, da sonst die erforderlichen Wasserbeständigkeiten nicht erfüllt werden.

- 9 -

Mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff können daher aus verschiedensten Materialien bestehende Bauteile verklebt werden. Nachfolgend werden einige Beispiele aufgezählt.

- 5 In Anbetracht der Tatsache, dass der erfindungsgemäße Klebstoff sich insbesondere als Holzleim eignet, kann beispielsweise ein Holzbauteil aus mehreren Lagen hergestellt werden, wobei die Lagen durch den erfindungsgemäßen Klebstoff verklebt werden. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung, wenn eine Lage des Holzbauteils ein Furnier ist. Als eine weitere Möglichkeit
- 10 kann das Holzbauteil mit einer Flächenverleimung, vorteilhafterweise auf einer Hartlaminatplatte (CPL) oder einer Hochdrucklaminatplatte (HPL) ausgeführt sein. Ferner können auch Massivholzverleimungen durchgeführt werden.
- 15 Ferner ist es auch möglich, mehrere Kunststoff- oder Vlieslagen miteinander zu verkleben.

- Nach einer weiteren Ausführungsform besteht die Möglichkeit, verschiedene Kunststofflagen miteinander zu verkleben, wobei die Verklebung eine Thermokaschierung (Dekor-Finish-Folie) sein kann. Ferner können die Lagen
- 20 beispielsweise zweckmäßig geprimerte und Corona-vorbehandelte, Polypropylen-Folien darstellen oder auch unvorbehandelt sein.

- Des weiteren ist es möglich, ein Bauteil aus mehreren Lagen bestehend aus
- 25 hochverdichteten Faserplatten (HDF) und Aluminium herzustellen.

Die Verklebung selbst kann beispielsweise als Hochfrequenzverleimung erfolgen.

- 30 Die Erfindung wird nunmehr anhand eines Ausführungsbeispiel näher erläutert.



- 10 -

- 5 - 35 g eines wasserlöslichen Ethylencopolymers und  
10 - 50 g Polyvinylalkohol werden in  
50 - 500 g Wasser eingerührt und unter Erhitzen gelöst. Die Temperatur  
der Lösung wird auf 65 bis 74° C eingestellt. Nach Zusatz von  
5 0,2 - 50 g eines Emulgators,  
0,1 - 0,5 g eines handelsüblichen Entschäumers werden weiterhin  
0,2 - 0,5 g eines wasserlöslichen Polymerisationsinitiators und  
30 - 60 g Vinylacetat (ggf. mit einem oder mehreren Comonomeren) vor-  
gelegt.  
10  
Nach dem Polymerisationsstart, erkennbar an der beginnenden  
exothermen Reaktion, werden über 3 bis 6 Stunden weitere  
380 g - 460 g Vinylacetat (ggf. mit einem oder mehreren Comonomeren) zu-  
15 dosiert.  
Um die Nachreaktion einzuleiten, werden erneut  
0,05 - 0,3 g eines wasserlöslichen Polymerisationsinitiators dem An-  
satz zugegeben.  
20  
Nach Ende der Nachreaktion wird die Dispersion mit Alkali auf  
pH 6,5 - 6,9 eingestellt und auf Raumtemperatur abgekühlt.  
Weiterhin sind  
1 - 3 g eines handelsüblichen Konservierers und  
25 0,1 - 20 g eines Filmbildehilfsmittels einzurühren.

Die Klebefestigkeit der erfindungsgemäßen Dispersion wurde nach EN  
204/205 gemessen und ergab einen D3 Wert von 2,6 N/mm<sup>2</sup>. Die rheologi-  
schen Eigenschaften waren ausgezeichnet. Vergleichsweise wurden im  
30 Stand der Technik bekannte Dispersionen nur unter Verwendung eines was-  
serlöslichen Ethylencopolymers hergestellt. Sie zeigten sehr schlechte  
Fließeigenschaften und wiesen erhöhte Anteile an Koagulat auf. Da dieser

- Klebstoff nicht zur industriellen Verarbeitung geeignet war, wurde die Klebefestigkeit nicht bestimmt. Um die rheologischen Eigenschaften zu verbessern, wurden vorbeschrieben ist - handelsübliche Emulgatoren zugesetzt. Dadurch wurden zwar die rheologischen Eigenschaften verbessert und der
- 5 Koagulat - Anteil reduziert , jedoch verschlechterte sich die Wasserbeständigkeit. Die Klebefestigkeit dieser - verarbeitbaren - Dispersionen wurde nach EN 204/205 bestimmt und ergaben Werte unter  $2,0 \text{ N/mm}^2$ , so daß die Anforderungen nicht erfüllt waren.
- 10 Fig. 1 zeigt eine Photographie, in der die positiven Eigenschaften des erfindungsgemäßen Klebstoffs im Vergleich mit zwei handelsüblichen D3 Holzleimen verdeutlicht werden. Der erfindungsgemäße Klebstoff, der die Anforderungen an die Beanspruchungsgruppe D3 erfüllt, ist mittig aufgetragen. Dieser weist einen "neutralen" pH-Wert von ca. 6,5 bis 6,9 auf. Links und
- 15 rechts davon sind die Vergleichsleime aufgetragen. Diese weisen aufgrund ihres Vernetzungsmechanismus einen relativ stark sauren pH-Wert auf, der im Bereich von 3 bis 3,5 liegt. Wie in der Abbildung erkennbar ist, zeigen diese "sauren" Holzleime bei Kontakt mit dem Holz eine deutliche Rotverfärbung. Diese tritt insbesondere bei gerbsäurehaltigen oder anderen inhalts-
- 20 stoffreichen Hölzern auf. Diese führt insbesondere bei Furnieren, und hier wiederum bei teuren Tropenholz furnieren, zu den oben beschriebenen erheblichen Nachteilen. Beim mittig aufgetragenen erfindungsgemäßen Holzleim tritt diese kritische Verfärbung in vorteilhafter Weise nicht auf.

Patentansprüche:

1. Klebstoff in vorzugsweise wäßriger Dispersionsform, mit
  - 5       - einem Dispersoid eines Polymers eines ethylenisch ungesättigten Monomers und
  - einem ersten Dispergiermittel aus einem durch Ethyleneinheiten modifizierten Polyvinylalkohol mit einem Ethyleneinheitengehalt  
10       unter 20 Mol-%, vorzugsweise von 2 bis 9 Mol%, insbesondere bevorzugt von 3 bis 8 Mol-%,  
  
      **gekennzeichnet durch**
  - 15       - ein Vinylalkoholpolymer als weiteres Dispergiermittel.
2. Klebstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß er als Dispersoid Polyvinylacetat aufweist.
- 20 3. Klebstoff nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyvinylacetat einen Polymerisationsgrad von 100 bis 2 500 aufweist.
4. Klebstoff nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß er Polyvinylacetat in einem Mengenanteil von 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere  
25       45 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion aufweist.
5. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der modifizierte Polyvinylalkohol ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer ist.  
30
6. Klebstoff nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer einen Polymerisationsgrad von 100 bis 8000,

vorzugsweise 350 bis 3500, besonders bevorzugt von 500 bis 1200, aufweist.

- 5 7. Klebstoff nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer einen Hydrolysegrad von 88 bis 100 Mol-%, insbesondere von 95 bis 100 Mol-%, aufweist.
- 10 8. Klebstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß er das Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer in einem Mengenanteil von 1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 2,8 Gew.-% bezogen auf die Dispersion, aufweist.
- 15 9. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das wenigstens eine Vinylalkoholpolymer einen Polymerisationsgrad von 1500 bis 3000, insbesondere von 2000 bis 2500 aufweist.
- 20 10. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das wenigstens eine Vinylalkoholpolymer einen Hydrolysegrad von 81 bis 100 Mol-%, insbesondere von 85 bis 92 Mol-% aufweist.
- 25 11. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß er das wenigstens eine Vinylalkoholpolymer in einem Mengenanteil von 0,6 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf die Dispersion aufweist.
- 30 12. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Vinylalkoholpolymer aus einem ersten teilverseiften Polymer mit einem Polymerisationsgrad von 1500 bis 3000 und einem Hydrolysegrad von 88 bis 92 Mol-%, insbesondere 88 bis 89 Mol-%, sowie einer Viskosität von 15 bis 30 mPa. sec, insbesondere 20 bis

25mPa.sec, jeweils in 4%-iger wäßriger Lösung, in einem Mengenanteil von 0,1 bis 1,50 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion,

5 und

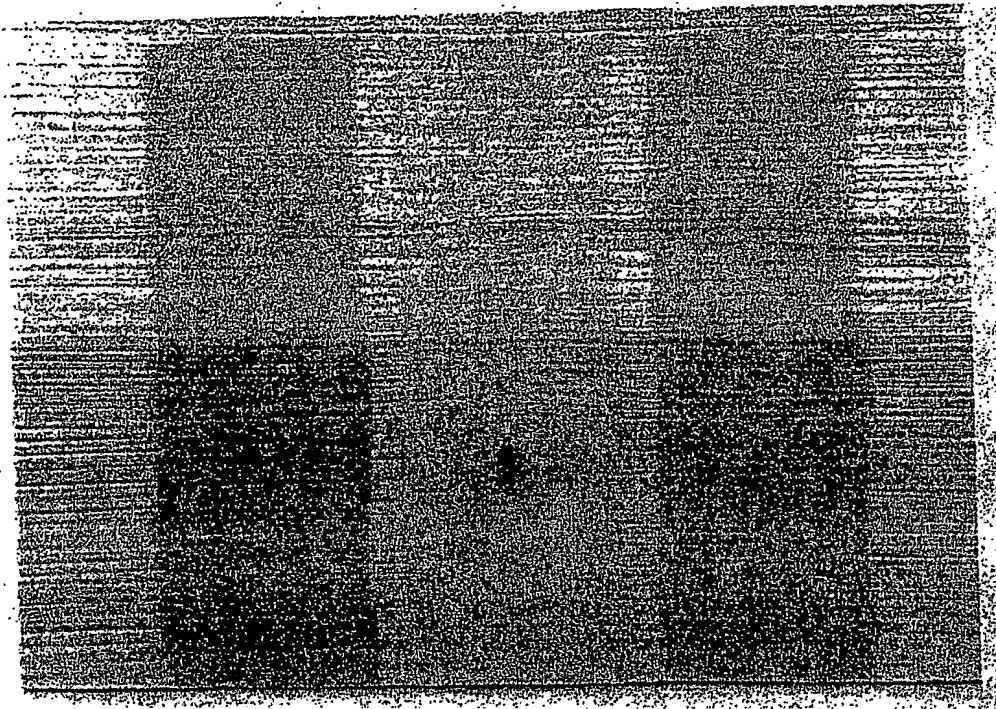
10 einem weiteren teilverseiften Polymer mit einem Polymerisations- und Hydrolysegrad wie das erste teilverseifte Polymer und einer Viskosität von 30 bis 50 mPa.sec, insbesondere 35 bis 45 mPa.sec, jeweils in 4%-iger wäßriger Lösung, in einem Mengenanteil von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere von 0,8 bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion,

besteht.

15 13. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dispersion einen pH-Wert von 5,5 bis 7,5, vorzugsweise 6,2 bis 6,9, aufweist.

20 14. Aus wenigstens zwei Lagen zusammengesetztes Bauteil, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lagen durch einen Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 verbunden sind.

Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09J131/04 C08F2/20 C08F118/08 B32B7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09J C08F C08L B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 088 835 A (KURARAY CO) 4 April 2001 (2001-04-04) claims; examples	1
A	EP 0 692 494 A (KURARAY CO) 17 January 1996 (1996-01-17) cited in the application claims; examples	1
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TAKADA, SHIGEKI: XP002299545 retrieved from STN Database accession no. 126:31780 abstract -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2004

Date of mailing of the international search report

18/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de Los Arcos, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007036

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>&amp; JP 08 259609 A2 (KURARAY CO, JAPAN)  8 October 1996 (1996-10-08)</p> <p>-----</p> <p>EP 1 300 421 A (KURARAY CO)  9 April 2003 (2003-04-09)  claims; examples</p> <p>-----</p>	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007036

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1088835	A	04-04-2001	CA 2321372 A1	01-04-2001
			CN 1292399 A , B	25-04-2001
			EP 1088835 A1	04-04-2001
			JP 2001163902 A	19-06-2001
			NO 20004907 A	02-04-2001
			US 6451898 B1	17-09-2002
EP 0692494	A	17-01-1996	CA 2144792 A1	15-01-1996
			DE 69504151 D1	24-09-1998
			DE 69504151 T2	29-04-1999
			EP 0692494 A1	17-01-1996
			FI 951597 A	15-01-1996
			JP 3466316 B2	10-11-2003
			JP 8081664 A	26-03-1996
			JP 8081666 A	26-03-1996
			JP 2004002888 A	08-01-2004
			KR 140924 B1	01-06-1998
			NO 951041 A	15-01-1996
			US 5599870 A	04-02-1997
JP 8259609	A2	08-10-1996	JP 3474304 B2	08-12-2003
			JP 8259609 A	08-10-1996
EP 1300421	A	09-04-2003	CN 1412209 A	23-04-2003
			EP 1300421 A1	09-04-2003
			JP 2003176306 A	24-06-2003
			US 2003092835 A1	15-05-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/007036

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09J131/04 C08F2/20 C08F118/08 B32B7/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09J C08F C08L B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 088 835 A (KURARAY CO) 4. April 2001 (2001-04-04) Ansprüche; Beispiele	1
A	EP 0 692 494 A (KURARAY CO) 17. Januar 1996 (1996-01-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TAKADA, SHIGEKI: XP002299545 gefunden im STN Database accession no. 126:31780 Zusammenfassung -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

6. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

de Los Arcos, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/007036

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>&amp; JP 08 259609 A2 (KURARAY CO, JAPAN) 8. Oktober 1996 (1996-10-08)</p> <p>-----</p> <p>EP 1 300 421 A (KURARAY CO) 9. April 2003 (2003-04-09) Ansprüche; Beispiele</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1088835	A	04-04-2001	CA 2321372 A1	01-04-2001
			CN 1292399 A , B	25-04-2001
			EP 1088835 A1	04-04-2001
			JP 2001163902 A	19-06-2001
			NO 20004907 A	02-04-2001
			US 6451898 B1	17-09-2002
EP 0692494	A	17-01-1996	CA 2144792 A1	15-01-1996
			DE 69504151 D1	24-09-1998
			DE 69504151 T2	29-04-1999
			EP 0692494 A1	17-01-1996
			FI 951597 A	15-01-1996
			JP 3466316 B2	10-11-2003
			JP 8081664 A	26-03-1996
			JP 8081666 A	26-03-1996
			JP 2004002888 A	08-01-2004
			KR 140924 B1	01-06-1998
			NO 951041 A	15-01-1996
			US 5599870 A	04-02-1997
JP 8259609	A2	08-10-1996	JP 3474304 B2	08-12-2003
			JP 8259609 A	08-10-1996
EP 1300421	A	09-04-2003	CN 1412209 A	23-04-2003
			EP 1300421 A1	09-04-2003
			JP 2003176306 A	24-06-2003
			US 2003092835 A1	15-05-2003